



(19)

(11) Publication number:

**60026943**

Generated Document.

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: **58134467**

(51) Intl. Cl.: **G03C 1/71 G03F 7/08**

(22) Application date: **25.07.83**

(30) Priority:

(43) Date of application  
publication: **09.02.85**

(84) Designated contracting  
states:

(71) Applicant: **HITACHI CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **UENO TAKUMI  
SHIRAISHI HIROSHI  
OKAZAKI SHINJI  
SUGA OSAMU**

(74) Representative:

### **(54) RADIATION-SENSITIVE COMPOSITION AND PATTERNING METHOD USING SAID COMPOSITION**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To decrease a vacuum curing effect by incorporating an alkali-soluble high polymer compd., compd., contg. an epoxy group and azide compd. into a titled compsn.

**CONSTITUTION:** The mixing ratio of an alkali-soluble high polymer compd., compd. contg. an epoxy resin and axide compd. is preferably 100:5W250:2W100 by weight. For example, polyvinyl phenol, halide of polyvinyl phenol, novolak resin, etc. are used as the alkali-soluble high polymer compd. A compd. contg. a benzene ring is preferably selected as the compd. contg. an epoxy group. The coated film of such compsn. is formed and a radiation and/or light having a desired pattern is irradiated thereto. The coated film in the unirradiated part is removed by development, by which the pattern is formed.

**COPYRIGHT:** (C)1985,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭60—26943

⑨ Int. Cl.<sup>4</sup>  
G 03 C 1/71  
G 03 F 7/08

識別記号  
1 0 4

庁内整理番号  
7267—2H  
7124—2H

⑬ 公開 昭和60年(1985)2月9日  
発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 放射線感応性組成物及びそれを用いたパターン形成法

⑮ 特 願 昭58—134467

⑯ 出 願 昭58(1983)7月25日

⑰ 発 明 者 上野巧

国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番  
地株式会社日立製作所中央研究  
所内

⑱ 発 明 者 白石洋

国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番  
地株式会社日立製作所中央研究  
所内

⑲ 発 明 者 岡崎信次

国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番  
地株式会社日立製作所中央研究  
所内

⑳ 発 明 者 須賀治

国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番  
地株式会社日立製作所中央研究  
所内

㉑ 出 願 人 日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番  
1号

㉒ 代 理 人 弁理士 高橋明夫 外1名

## 明 細 書

発明の名称 放射線感応性組成物及びそれを用いたパターン形成法

## 特許請求の範囲

1. アルカリ可溶性高分子化合物、エポキシ基を含む化合物及びアジド化合物を含有することを特徴とする放射線感応性組成物。
2. 上記アルカリ可溶性高分子化合物、エポキシ基を含む化合物及びアジド化合物の比率が、重量比で100:5~250:2~100の範囲である特許請求の範囲第1項記載の放射線感応性組成物。
3. 上記アルカリ可溶性高分子化合物が、ポリビニルフェノール、ポリビニルフェノールのハロゲン化合物、ノボラック樹脂、ノボラック樹脂のハロゲン化合物、スチレン-無水マレイン酸共重合体、酢酸セルロース、ヒドロキシエフタレート、ポリビニルヒドロキシベンゾアート及びポリビニルヒドロキシベンザールからなる群から選ばれた少なくとも一種の高分子化合物であ

(1)

る特許請求の範囲第1項又は第2項記載の放射線感応性組成物。

4. 上記エポキシ基を含む化合物がベンゼン環を含む化合物である特許請求の範囲第1項から第3項までのいずれかに記載の放射線感応性組成物。
5. アルカリ可溶性高分子化合物、エポキシ基を含む化合物及びアジド化合物を含有する放射線感応性組成物の塗膜を形成する第1工程、上記塗膜に所望のパターンを有する光又は光以外の放射線のいずれか一方の放射線を照射する第2工程、上記塗膜に光又は光以外の放射線のうち上記第2工程で照射した放射線と異なる放射線を所望のパターンに照射する第3工程及び上記第2、第3工程で照射した以外の部分の塗膜を現像によつて除去する第4工程よりなることを特徴とするパターン形成法。
6. 上記アルカリ可溶性高分子化合物、エポキシ基を含む化合物及びアジド化合物の比率が、重量比で100:5~250:2~100の範囲

(2)

である特許請求の範囲第5項記載のパターン形成法。

7. 上記光以外の放射線が電子線である特許請求の範囲第5項又は第6項記載のパターン形成法。

発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明は、紫外光、電子線、イオンビーム、X線等の照射によりパターン形成可能な放射線感応性組成物及びそれを用いたパターン形成方法に関する。

〔発明の背景〕

フェノール樹脂とエポキシ基を含む化合物よりなるネガ型電子線レジストについては特開昭57-136644号などに開示されている。しかしこのレジストは第1図に示すように、電子線照射後真空中に放置する時間が長くなると残膜率が変化し、見かけ上感度が向上するようになり、いわゆる真空キュアリング効果が大きいという問題がある。第1図において、1はキュアリング時間2分、2は同17分、3は同32分、4は同68分の場合

(3)

ことによりパターンを形成するので、この方法もプロセス条件を決定するうえで問題があつた。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、真空キュアリング効果の小さい放射線感応性組成物及びそれを用いたパターン形成方法を提供することにある。

〔発明の概要〕

本発明の放射線感応性組成物は、アルカリ可溶性高分子化合物、エポキシ基を含む化合物及びアジド化合物を含むことを特徴とする。

本発明のパターン形成方法は、上記組成物の塗膜を形成し、この塗膜に所望のパターンを有する放射線及び／又は光を照射し、現像によつて未照射部の塗膜を除去することを特徴とする。

本発明の組成物は、前述の如く真空キュアリング効果が小さいので、放射線、例えば電子線の照射のみによつてパターンを形成することもできるし、また光照射のみによつてパターンを形成することもできる。しかし、微細なパターンは、放射線によつて形成し、放射線照射では長時間かかる

(5)

の電子線照射量と残膜率との関係を示す。このような真空キュアリング効果は、プロセスの安定上問題がある。

一方、真空キュアリング効果の小さい放射線感応性材料も知られてはいるが、現像液によつて膨潤して微細なパターンを形成することが困難であつたり、感度が低いなどの問題があつた。

また、電子線直接描画法によるパターン形成法は、大面積の照射に時間を要し、処理能力に問題があつた。その解決法として電子線照射と光照射を組み合わせた Same-Level Mixed

Lithography (SLML) が提案されている

(T. D. Berker, J. Electrochem. Soc., 130, 474 (1983))。しかしこの方法で用いられるレジストはキノンジアジド化合物とノボラック樹脂の混合系であり、電子線に対する感度がポジ型として利用するとき  $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、ネガ型として利用するとき  $60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  と低い。また電子線照射量と光照射量を交えて、電子線照射領域を残したり(ネガ型)、溶解させたり(ポジ型)する

(4)

微細でないパターンは、光によつて形成することが、全体の照射時間を短縮できるので好ましい。放射線照射と光照射とは、どちらを先に行なつてもさしつかえない。上記方法によつて、両方の照射に対してネガ型のパターンを短時間で形成することができる。

アルカリ可溶性高分子化合物、エポキシ基を含む化合物、アジド化合物の混合比は、重量比で  $100:5 \sim 250:2 \sim 100$  であることが好ましく、 $100:10 \sim 100:5 \sim 50$  であることがより好ましく、 $100:10 \sim 100:10 \sim 50$  であることがもつとも好ましい。アジド化合物の量を上記重量比で2以上とすると真空キュアリング効果がある程度減少し、5以上で顕著に減少する。さらにアジド化合物の量が上記重量比で10以上とすると、実用的な範囲での真空キュアリング効果はほとんどみられなくなる。また、アジド化合物の量が上記重量比で50を越えると、アルカリ可溶性高分子化合物との相溶性がやや悪くなり、100を越えると相溶性がより悪

(6)

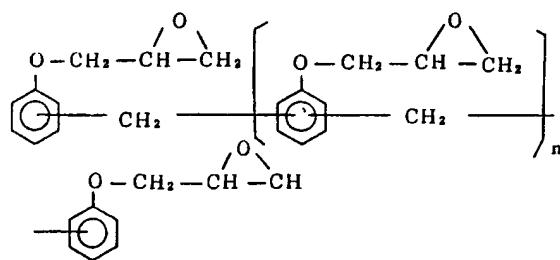
くなる。

一方、エポキシ基を含む化合物の量は、上記重量比で5以上で放射線に対する感度が高くなり、10以上で十分高くなる。また、この量が100を越えると現像性が悪くなり、実用上やや不便であり、250を越えるとアルカリ可溶性高分子化合物との相溶性が悪くなる。それ故、上記の範囲が好ましい。

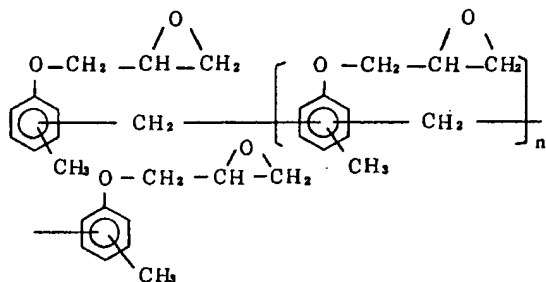
アルカリ可溶性高分子化合物としては、ポリビニルフェノール、ポリビニルフェノールのハロゲン化物、ノボラック樹脂、ノボラック樹脂のハロゲン化物、スチレン-無水マレイン酸共重合体、酢酸セルロースハイドロジエンフタレート、ポリビニルヒドロキシベンゾアート、ポリビニルヒドロキシベンザール、その他のカルボキシル基をもつポリマーなどを用いることができる。これらの高分子化合物は、二種以上同時に用いることができる。

エポキシ基を含む化合物としては、  
ビスフェノールA型エポキシ樹脂；

(7)

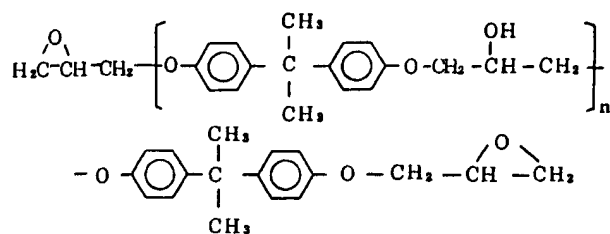


エポキシ・クレゾールノボラック樹脂；

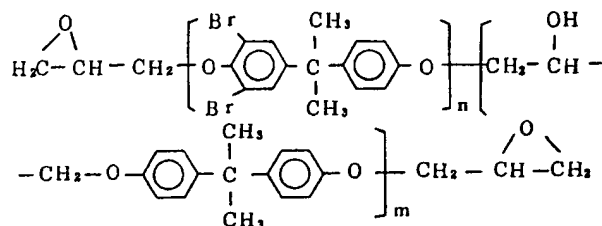


エポキシ・ノボラック樹脂の臭素化物；

(9)

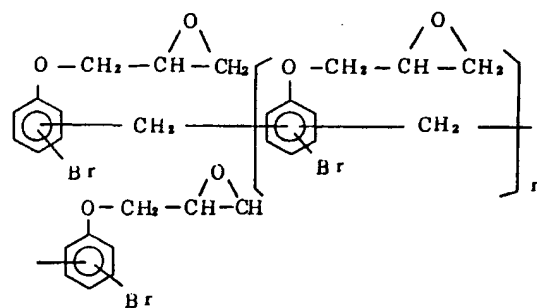


ビスフェノールA型エポキシ樹脂の臭素化物；

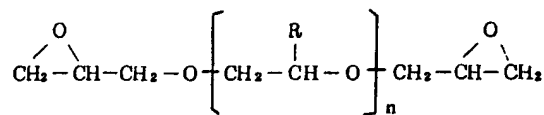


エポキシ・ノボラック樹脂；

(8)



ポリグリコール型エポキシ樹脂；



(ただし、Rはアルキル基を表わす)、

N, N-ジグリシジル-オ-トルイジン、

N, N-ジグリシジルアニリン、

ヘキサジオールジグリシジルエーテル、

p-880-ブチルフェニルグリシジルエーテル、

フェニルグリシジルエーテル、

ブチルグリシジルエーテル、

ジプロモ-メチルフェニルグリシジルエーテル、

ジプロモフェニルグリシジルエーテル、

(10)

ジブロモ-*p*-880-ブチルフエニルグリシジルエーテル、  
 2-(2,3-エポキシプロピル)フエニルグリシジルエーテル、  
 ビニルシクロヘキセン-3-ジエポキシサイド、  
 2,6-(2,3-エポキシプロピル)フエニルグリシジルエーテル、  
 3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサノカルボン酸-3',4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキシルメチル、  
 3,4-エポキシシクロヘキサノカルボン酸-3',4'-エポキシシクロヘキシルメチル、  
 ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、  
 ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、  
 ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、  
 グリセロールジグリシジルエーテル、  
 グリセロールトリグリシジルエーテル、  
 トリメチルプロパノールジグリシジルエーテル、  
 トリメチルプロパノールトリグリシジルエーテル、  
 ジグリセロールポリグリシジルエーテル、

(11)

3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアジドジフエニルメタン、  
 4,4'-ジアジドジフエニルエーテル、  
 4,4'-ジアジドジフエニルジスルフィド、  
 4,4'-ジアジドジフエニルスルフィド、  
 4,4'-ジアジドジフエニルスルホン、  
 4-アジドカルボン、  
 4-アジド-4'-ヒドロキシカルボン、  
 4-アジド-4'-メトキシカルボン、  
 4-アジド-4'-モルホリノカルボン、  
 4-ジメチルアミノ-4'-アジドカルボン、  
 2,6-ビス(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、  
 2,6-ビス(4'-アジドベンザル)-シクロヘキサノン、  
 シンナミリデン-4-アジドアセトフェノン、  
 4-アジドシンナミリデンアセトフェノン、  
 4-アジド-4'-ジメチルアミノシンナミリデンアセトフェノン、  
 シンナミリデン-4-アジドシンナミリデンアセ

(13)

ソルビトールポリグリシジルエーテル、  
 アリルグリシジルエーテル、  
 3-エチルヘキシルグリシジルエーテル、  
 ジグリシジルエーテル、  
 などであり、2種以上同時に用いてもさしつかえない。上記した化合物は一例として上げたもので、これ以外の化合物も、もちろん使用することができる。

これらのエポキシ基を含む化合物のうち、エポキシ樹脂系のものが感度が高いので好ましい。一般に樹脂系のものはあまり高分子となるとアルカリ可溶性高分子化合物との相溶性が悪くなるので好ましくない。前記の式の  $n$  の値が1~3の範囲のものが好ましい。 $n$  が0のものも使用でき、例えば  $n$  の値が0.2の化合物、すなわち  $n$  が0,1,2などの混合物で平均値が0.2のものも用いられる。

アジド化合物としては、

3,3'-ジアジドジフエニルスルホン、  
 4,4'-ジアジドジフエニルメタン、

(12)

トン、  
 2,6-ビス(4'-アジドシンナミリデン)-4-メチルシクロヘキサノン、  
 2,6-ビス(4'-アジドシンナミリデン)-シクロヘキサノン、  
 1,4'-アジドベンジリデンインデン、  
 1,4'-アジドシンナミリデンインデン、  
 1,4'-アジドベンジリデン-3- $\alpha$ -ヒドロキシ-4"-アジドベンジルインデン、  
 9,4'-アジドベンジリデンフルオレン、  
 9,4'-アジドシンナミリデンフルオレン、  
 4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ジスルホニル-N-(*p*-メトキシフェニル)アミド、  
 4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ジスルホニル-N-(*p*-ヒドロキシエチルフェニル)アミド、  
 4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ジスルホニル-N-(*p*-ヒドロキシフェニル)アミド、  
 4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ジスルホニルアミド、

(14)

4, 4'-ジアジドベンゾフェノン、  
 4, 4'-ジアジドスチルベン、  
 4, 4'-ジアジドカルコン、  
 4, 4'-ジアジドベンザルアセトン、  
 6-アジド-2-(4'-アジドステリル)ベン  
 ゾイミダゾール、  
 3-アジドベンジリデンアニリン-N-オキシド、  
 p-(4-アジドベンジリデンアミノ)安息香酸、  
 1, 4-ビス(3'-アジドステリル)ベンゼン、  
 1-アジトピレン、  
 2-(N-4'-クロロフェニルアミノ)-5-  
 アジド安息香酸、  
 2-(N-フェニルアミノ)-5-アジド安息香  
 酸、  
 2-(N-4'-メチルフェニルアミノ)-5-  
 アジド安息香酸、  
 2-(N-4'-メトキシフェニルアミノ)-5-  
 アジド安息香酸、  
 2-(1'-ナフチルアミノ)-5-アジド安息  
 香酸、

(15)

などの化合物が用いられる。上記以外の化合物も  
 用いられるが芳香族アジド化合物を用いることが  
 好ましい。この場合も2種以上の化合物を同時に  
 用いることができる。

本発明の組成物を塗膜としたときに耐ドライエ  
 ッティング性を必要とするときは、エポキシ基を含  
 む化合物としてベンゼン環を含む化合物を選ぶこ  
 とが好ましい。

## 〔発明の実施例〕

以下、本発明を実施例を用いてより詳しく説明  
 する。

## 実施例1

マルゼン樹脂(ポリビニルフェノール、丸善石  
 油社商品名、重量平均分子量3000)を酢酸メチ  
 ルセロソルブに溶解し20重量パーセントの溶液  
 とする。DEN-431(ダウケミカル社製商品  
 名、エポキシノボラック樹脂)を酢酸メチルセロ  
 ソルブに溶解し20重量パーセント溶液とする。  
 マルゼン樹脂溶液とDEN-431の溶液を混合  
 し、この溶液に3, 3'-ジアジドジフェニルス

(17)

9-アジドアクリジン、  
 2-トリプロモメチル-5-ブromo-6-アジド  
 キノリン、  
 2-アジド-6-(2'-ヒドロキシナフチル)  
 -1, 3, 5-トリアジン、  
 1-(p-N, N-ジメチルアミノフェニルアゾ)  
 -7-アジド-2-ナフトール、  
 1, 8-ジアジドナフタレン、  
 2-(2'-メチル-4'-アジドフェニルアゾ)  
 チアゾール、  
 4-アジドベンジリデンフェニルヒドラジン、  
 2-(p-アジドシンナモイルオキシ)-2-  
 (4'-p-アジドシンナモイルオキシフェニル)  
 プロパン、  
 3-[4'-(p-アジドフェニル)-ビニレン]  
 -5, 5-ジメチル-2-シクロヘキセン-1-  
 オン、  
 3-[4'-(p-アジドフェニル)-1',  
 3'-ブタジエニル]-5, 5-ジメチル-2-  
 シクロヘキセン-1-オン、

(16)

ルホンを溶解してレジスト溶液とした。マルゼン  
 樹脂、DEN-431、3, 3'-ジアジドジフ  
 エニルスルホンの混合比は重量比で100:100  
 :5である。このレジストをシリコンウエハ上に  
 スピナを用いて塗布し、厚さ0.59 $\mu$ mの膜を形  
 成した。80℃、10分間ベークした後、電子線  
 (加速電圧30KV)を照射した。さらに80℃、  
 10分間ベークした後、0.95%の水酸化テトラ  
 メチルアンモニウム水溶液中に25秒間浸漬し、  
 第2図に示すような電子線感度特性曲線を得た。  
 図において、5はキュアリング時間8分、6は同  
 37分、7は同68分である。第1図と比較して  
 アジド添加により真空キュアリング効果を著しく  
 低減することができた。しかも電子線感度も上昇  
 させることができた。なお、この場合、4 $\mu$ g/  
 $cm^2$ の照射量で0.3 $\mu$ mの解像度のパターンを得  
 ることができた。

この組成のレジスト溶液をシリコンウエハ上に  
 塗布しベークした後、10 $\mu$ g/ $cm^2$ の照射量で  
 電子線による微細パターン(2 $\mu$ m以下)照射を

(18)

行い、次いで500W超高圧Hgランプからの光を用いてテストパターンマスクを介して5秒間照射した。80℃、10分間ベークした後、上述の現像液で現像したところ、両方の照射部に良好なネガ型パターンが得られた。

#### 実施例2

実施例1と同様に、マルゼン樹脂、DEN-431、3,3'-ジアジドジフェニルスルホンの混合比を重量比で100:33:20混合し、レジスト溶液とした。実施例1と同様に塗布、ベーク後電子線を照射し、80℃、10分間ベーク後現像した。第3図に示すような電子線感度特性曲線を得た。図において、8はキュアリング時間5分、39分、67分の場合で全く同じ曲線である。第1図と比較してアジド添加により真空キュアリング効果を著しく低減することができた。なお、この場合3 $\mu\text{f}/\text{cm}^2$ の照射量で0.3 $\mu\text{m}$ の解像度のパターンが得られた。

実施例1と同様に電子線と光の2種類の照射を行い、80℃、10分間ベーク後現像したところ、

(19)

アジド化合物添加により、真空キュアリング効果を著しく低減することができた。

実施例1と同様に電子線と光の2種類の照射を行い、80℃、10分間ベーク後現像したところ、良好なネガ型パターンが得られた。

#### 実施例5

実施例3のマルゼン樹脂に代えてノボラック樹脂(ヘキストジャパン社製、アルノポールPN431)を用いて同様の実験を行なつたところ、実施例3とほぼ同様の結果が得られた。

#### 実施例6

実施例3のDEN-431に代えてジブロモメチルフェニルグリシルエーテルを用いて実施例3と同様の実験を行なつたところ、実施例3とほぼ同様の結果が得られた。

なお、上記実施例に記載したもののほか、前記した種々のアルカリ可溶性高分子化合物、エポキシ基を含む化合物及びアジド化合物を用いて実験したところ、感度に多少差があるが、いずれも電子線と光の2種類の照射により良好なネガ型のパ

(21)

良好なネガ型パターンが得られた。

#### 実施例3

マルゼン樹脂、DEN-431、4-アジド-4'-メトキシカルコンの混合比が重量比で100:33:20の酢酸メチルセロソルブ溶液をレジスト溶液とした。実施例1と同様に塗布、ベーク後、電子線を照射し、アルカリ水溶液で現像した。その結果、アジド化合物添加により真空キュアリング効果を著しく低減することができた。

実施例1と同様に電子線と光の2種類の照射を行い、80℃、10分間ベーク後、現像したところ、良好なネガ型パターンが得られた。

#### 実施例4

マルゼン樹脂、DEN-431、3-[4'-(p-アジドフェニル)-1',3'-ブタジエニル]-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセン-1-オンの混合比が重量比で100:100:2の酢酸メチルセロソルブ溶液をレジスト溶液とした。実施例1と同様に塗布、ベーク後、電子線を照射し、アルカリ水溶液で現像した。その結果、

(20)

ターンが得られた。

#### 〔発明の効果〕

本発明によれば、真空キュアリング効果を減少させた高解像度ネガ型放射線感応性レジストを得ることができた。また耐ドライエッチング性に優れた塗膜を得ることができた。また本発明のパターン形成法によれば、パターン形成時間が短縮できる。

#### 図面の簡単な説明

第1図、第2図、第3図は本発明の効果を説明するための図である。

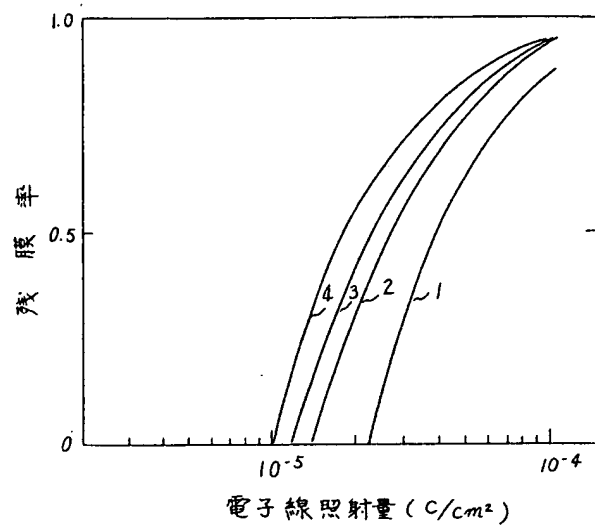
1…キュアリング時間2分、2…同17分、3…同32分、4…同68分、5…同8分、6…同37分、7…同68分、8…同5分、39分、67分。

代理人 弁理士 高橋明夫

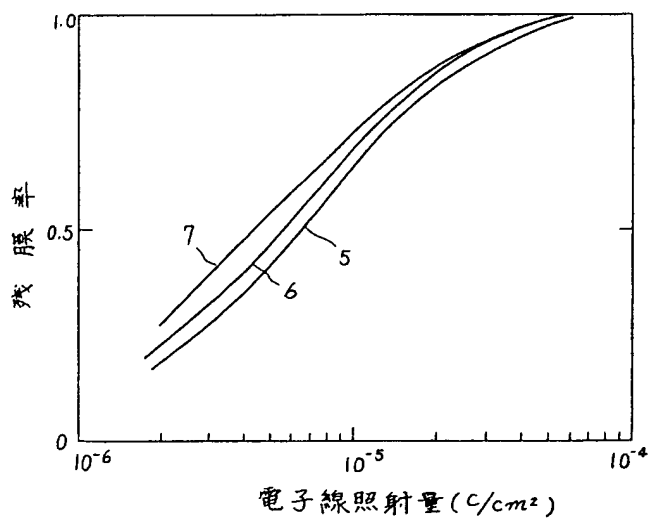


(22)

第 1 図



第 2 図



第 3 図

